

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-100088

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl. C08L 23/10

C08K 5/20

(21)Application number : 06-234929

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1994

(72)Inventor : YOSHIMURA MASAFUMI

IKEDA NAOKI

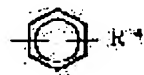
MIZOGUCHI KAZUAKI

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a propylene resin composition which stably exhibits a well-balanced combination of rigidity, high-temp. rigidity, and impact resistance by incorporating a specific amide compound into a polypropylene resin.

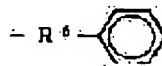
CONSTITUTION: This resin composition comprises 100 pts.wt. polypropylene resin and preferably 0.001-10 pts.wt. amide compound represented by the formula $R^2-NHCO-R^1-CONH-R^3$ and having a maximum particle diameter of $50 \mu m$ or smaller. In the formula, R^1 is a residue of a 3-28C alicyclic or a 6-28C aromatic dicarboxylic acid, and R^2 and R^3 may be the same or different and each is a 3-18C cycloalkyl or a group represented by formula I, II, III, or



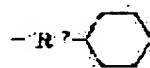
I



II



III



IV

IV (wherein R^4 and R^5 each is a 1-12C linear or branched alkyl, a 6-12C cycloalkyl, or phenyl, and R^6 and R^7 each is a 1-4C linear or branched alkylene group).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3480064

[Date of registration] 10.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100088

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 16 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	K E W			
C 0 8 K 5/20				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-234929	(71) 出願人	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 29 日	(72) 発明者	吉村 雅史 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
		(72) 発明者	池田 直紀 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
		(72) 発明者	溝口 和昭 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 剛性、耐熱剛性及び耐衝撃性の特性をバランス良く、且つ安定して示し得るポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリプロピレン系樹脂に対し、最大粒径が50 μ m以下のジカルボン酸系ジアミド化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示されるアミド系化合物を含有してなるポリプロピレン系樹脂組成物において、*



【式中、 R^1 は炭素数3～28の脂環族又は炭素数6～28の芳香族のジカルボン酸残基を表し、 R^2 、 R^3 は同一又は異なって、炭素数3～18のシクロアルキル基、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)又は一般式(5)で示される基を表す。]



【式中、 R^4 は炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数6～12のシクロアルキル基又はフェニルを表す。]



【式中、 R^5 は一般式(2)における R^4 と同義である。]



【式中、 R^6 は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。]



【式中、 R^7 は一般式(4)における R^6 と同義である。]

【請求項2】 ポリプロピレン系樹脂100重量部に対する一般式(1)で示されるアミド系化合物の含有量が0.001～10重量部である請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

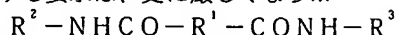
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、剛性、耐熱剛性及び耐衝撃性に優れるポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン系樹脂は、成形性、機械的特性、電気的特性等が優れているために、フィルム成形、シート成形、ブロー成形、射出成形等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】しかし、近年その用途の広がりにつれ、その耐熱性、機械的特性に対する要求は、更に厳しくなっ※



【式中、 R^1 は炭素数3～28の脂環族又は炭素数6～28の芳香族のジカルボン酸残基を表し、 R^2 、 R^3 は同一又は異なって、炭素数3～18のシクロアルキル基、一般式(2)、一般式(3)、一般式(4)又は一般式(5)で示される基を表す。]

【0012】

*アミド系化合物の最大粒径が50 μ m以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

※てきている。特に、剛性、耐熱剛性及び耐衝撃性の相反する性質のバランスの改善に対する要求が益々強くなっているのが現状である。

【0004】本発明者らは、先に、特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより β 晶系ポリプロピレンを多量に含有する製品を効率良く得ることができることを提案し、同時に当該ポリプロピレン系樹脂組成物が耐衝撃性の改善に大きく寄与することも示した(特開平5-262936号)。

【0005】本発明者らは、当該ポリプロピレン系樹脂組成物の効果に関し、更に検討を進めた結果、当該ポリプロピレン系樹脂組成物が耐衝撃性だけでなく、剛性、耐熱剛性にも優れ、先の課題を解決し得ることを見出した。しかしながら、その衝撃強度にはばらつきが大きく、実用化に対する大きな障害となっているのが現状であった。

【0006】本発明は、剛性、耐熱剛性及び耐衝撃性の特性をバランス良く、且つ安定して示し得るポリプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討の結果、下記の事実を見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。即ち、

【0008】(1)上述の衝撃強度のばらつきは、樹脂組成物中にアミド系化合物の未分散物が残存することに起因する。

【0009】(2)当該未分散物は、アミド系化合物の粒径特性、特に最大粒径が所定の範囲に制御されたアミド系化合物を配合することにより低減され、所期の目的が達成し得る。

【0010】即ち、本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、一般式(1)で示されるアミド系化合物を含有してなるポリプロピレン系樹脂組成物において、アミド系化合物の最大粒径が50 μ m以下であることを特徴とする。

【0011】



【式中、 R^4 は炭素数1～12の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、炭素数6～12のシクロアルキル基又はフェニルを表す。]

【0013】

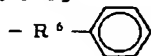
3



(3)

【式中、 R^5 は一般式(2)における R^4 と同義である。】

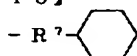
【0014】



(4)

【式中、 R^6 は炭素数1~4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。】

【0015】



(5)

【式中、 R^7 は一般式(4)における R^6 と同義である。】

【0016】一般式(1)で表されるアミド系化合物は、所定の脂環式又は芳香族のジカルボン酸と所定の脂環式又は芳香族のモノアミンとをアミド化することにより容易に調製することができる。

【0017】脂環式ジカルボン酸として、より具体的には、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジ酢酸等が例示される。

【0018】芳香族ジカルボン酸として、より具体的には、p-フェニレンジ酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1, 8-ナフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3, 3'-スルホンジ安息香酸、4, 4'-スルホンジ安息香酸、3, 3'-オキシジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、3, 3'-カルボニルジ安息香酸、4, 4'-カルボニルジ安息香酸、3, 3'-チオジ安息香酸、4, 4'-チオジ安息香酸、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4, 4'-イソフタロイルジ安息香酸、4, 4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸等の芳香族二塩基酸等が例示される。

【0019】脂環式モノアミンとして、より具体的には、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、4-エチルシクロヘキシルアミン、2-プロピルシクロヘキシルアミン、2-イソプロピル

4

シクロヘキシルアミン、4-プロピルシクロヘキシルアミン、4-イソプロピルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシルアミン、4-イソブチルシクロヘキシルアミン、4-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、4-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、4-n-アミルシクロヘキシルアミン、4-イソアミルシクロヘキシルアミン、4-sec-アミルシクロヘキシルアミン、4-tert-アミルシクロヘキシルアミン、4-ヘキシルシクロヘキシルアミン、4-ヘプチルシクロヘキシルアミン、4-オクチルシクロヘキシルアミン、4-ノニルシクロヘキシルアミン、4-デシルシクロヘキシルアミン、4-ウンデシルシクロヘキシルアミン、4-ドデシルシクロヘキシルアミン、4-シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、4-フェニルシクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロドデシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミンが例示される。

【0020】芳香族モノアミンとして、より具体的には、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-エチルアニリン、p-エチルアニリン、o-プロピルアニリン、m-プロピルアニリン、p-プロピルアニリン、o-クミジン、m-クミジン、p-クミジン、o-tert-ブチルアニリン、p-n-ブチルアニリン、p-イソブチルアニリン、p-sec-ブチルアニリン、p-tert-ブチルアニリン、p-n-アミルアニリン、p-イソアミルアニリン、p-sec-アミルアニリン、p-tert-アミルアニリン、p-ヘキシルアニリン、p-ヘプチルアニリン、p-オクチルアニリン、p-ノニルアニリン、p-デシルアニリン、p-ウンデシルアニリン、p-ドデシルアニリン、p-シクロヘキシルアニリン、o-アミノジフェニル、m-アミノジフェニル、p-アミノジフェニル、p-アミノスチレン、ベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン等が例示される。

【0021】本発明に係るアミド系化合物の最大粒径は50 μm 以下であり、より好ましくは10 μm 以下である。最大粒径が50 μm を超える場合には、成形品中に未分散物が認められ、本発明所定の効果が安定して得られにくい。最大粒径が小さくなるに従って、得られる成形品の耐衝撃性及び剛性が向上する傾向が認められ、特に最大粒径が5 μm 以下の場合には上記傾向が顕著である。尚、上記最大粒径は、回折法に基づいて測定した値である。

【0022】本発明に係るアミド系化合物の粒径特性としては、最大粒径の他に平均粒径がある。即ち、最大粒

径を上記範囲に制御し、同時にその平均粒径を0.5～10 μ m、特に1～5 μ mに調整したアミド系化合物を適用することにより、より安定して優れた本発明固有の効果を得ることができる。

【0023】アミド系化合物の粒径特性を上記範囲に調整する方法としては、所定の装置を用いて微粉碎し、これを分級する方法が提示される。具体的には、流動層式カウンタージェットミル100AFG（商品名、ホソカワミクロン社製）や超音速ジェットミルPJ M-200（商品名、日本ニューマチック社製）を用いて微粉碎並びに分級する方法が例示される。

【0024】当該アミド系化合物をポリプロピレン系樹脂に配合する方法としては、重合時に配合する方法と、別途調製した重合体に添加混合する方法のいずれも適用することができる。

【0025】アミド系化合物の適用量としては、ポリプロピレン100重量部に対し、0.001～10重量部が推奨され、より好ましくは0.01～1重量部である。0.001重量部未満では所定の効果が得られにくく、10重量部を越えて含有しても効果上の優位差が認められず、経済的に不利となって、いずれも好ましくない。

【0026】本発明に係るポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを主要な構成成分としてなる重合体であって、具体的には、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレンを主体としたプロピレン-エチレンランダムコポリマー、プロピレン-エチレンブロックコポリマー及び前記ポリプロピレン系樹脂と少量の熱可塑性樹脂、例えば、高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1とのブレンドポリマー等が例示される。

【0027】かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物（例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系も使用できる。

【0028】結晶性ポリプロピレン系樹脂成分のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981）は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.1～100g/10分程度、好ましくは0.5～50g/10分程度である。

【0029】更に、本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物には、使用目的やその用途に応じて適宜、従来公知のポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0030】かかるポリオレフィン用改質剤としては、

例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤要覧」（1990年10月）に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤（金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等）、界面活性剤、滑剤（パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪酸、炭素数8～22の高級脂肪酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～18の脂肪酸、炭素数8～22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪酸アミド、シリコン油、ロジン誘導体等）、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、防曇剤、ポリマーアロイ成分（ブロックSBR或いはランダムSBR及びそれらの水素化物等のゴム類やポリスチレン等）、難燃剤、分散剤、有機・無機の顔料、染料、加工助剤等の各種添加剤が例示される。

【0031】適用できる成形方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形等が例示される。

【0032】本願に係る樹脂組成物は、成形品、シート及びフィルムとしたとき、アミド系化合物の未分散物が目視でほとんど観察されない。その結果、例えば、射出成形品では衝撃強度のばらつきが小さく、耐衝撃性、剛性及び耐熱剛性の物性バランスに優れたポリプロピレン樹脂組成物が得られる。又、シート及びフィルム分野では、 α 晶のポリプロピレンと比べて融点が低く、加熱下において変形に要する力が小さい等の特徴を有し、二次加工性の改善等に有用である。更に、未分散物がその主因であるフィッシュアイ及びピンホール等のない良好なポリプロピレン樹脂組成物が得られる。

【0033】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、アミド系化合物粉末物は、以下の方法で調製し、得られた試料の粒度分布、ポリプロピレン系樹脂組成物の曲げ弾性率、衝撃強度、熱変形温度及びアミド系化合物の分散性は、以下の方法により測定した。

【0034】[アミド系化合物粉末物の調製] 平均粒径210 μ m及び最大粒径500 μ mのアミド系化合物を、ホソカワミクロン社製の流動層式カウンタージェットミル100AFGを用いて粉碎し、T-plex式超微粉分級機の分級回転数を変化させることにより所定の粒径特性を有するアミド系化合物を調製した。又、それ以上の粒度分布を持つアミド系化合物は、回転式ピンミ

ルにより粉碎し調製した。

【0035】〔粒度分布〕アミド系化合物の試料粒子が単一粒子となるようにメタノール中で十分に分散した後、レーザ回折方式の粒度分布計（商品名「マイクロトラックFRA」）を用いて、その平均粒径及び最大粒径を求めた。

【0036】〔曲げ弾性率の測定〕JIS K 7203に準拠して測定を行った。尚、試験温度は25℃、試験速度は10mm/minとした。曲げ弾性率の値が高い程、剛性に優れている。

【0037】〔デュポン法衝撃強度〕落錘衝撃試験方法（JIS K 7211）に準拠して、23℃における厚さ2mmのシートの50%破壊エネルギーを求めた。

【0038】〔熱変形温度〕JIS K 7207に準拠して、荷重4.6kgf/cm²で熱変形温度を測定した。熱変形温度の値が高い程、耐熱剛性に優れている。

【0039】〔アミド系化合物の分散性〕厚み0.5mmの射出成形シートを目視により観察し判断した。

【0040】実施例1～8

プロピレンホモポリマー粉末（MFR=14g/10 *20

第1表

		核剤粒径 (μm)		成形品物性			成形品 未分散物
		平均粒径	最大粒径	デュポン衝撃 強度 (kgf・cm)	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	熱変形温度 (℃)	
実 施 例	1	1.11	4.62	41	155	130	無し
	2	1.54	5.00	37	156	129	無し
	3	1.97	5.60	35	154	129	無し
	4	1.20	5.50	30	152	128	無し
	5	1.11	9.25	30	151	129	無し
	6	1.91	9.25	28	153	127	無し
	7	4.48	15.0	22	150	127	殆ど無し
	8	5.46	21.0	20	151	127	殆ど無し
比 較 例	1	17.0	55.0	7.8	143	125	多く残存
	2	21.0	75.0	7.0	141	124	多く残存
	3	210	500	6.3	140	121	多く残存
	4	—	—	3.3	139	103	無し

【発明の効果】本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物を適用することにより、核剤の未分散物が残存せず、

*分) 100重量部に所定の粒度分布を持つN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドを0.2重量部添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの一軸押出機でペレット化した。次に、得られたペレットを樹脂温度240℃、金型温度50℃の条件下で射出成形し、各種試験片を調製した。第1表に得られた試料のデュポン衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度及び未分散物の有無を示す。

【0041】比較例1～3

10 平均粒径が10μm以上、最大粒径が50μm以上のN, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドを適用した他は実施例1と同様にして試料を調製し、その特性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

【0042】比較例4

N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドを添加しない他は実施例1と同様にして試料を調製し、その特性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

耐衝撃性、剛性及び耐熱剛性のバランスに優れた成形品を安定して得ることができる。